Ueber

die Darstellung einiger Glycoside

mittelst colloidaler Thonerde.

Chemische

Inaugural-Dissertation,

welche mit Genehmigung

der philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur Erlangung

der philosophischen Doctorwürde

Sonnabend den 2. August 1879, Mittags 11 Uhr,

in der Aula Leopoldina

gegen die Herren Opponenten

Wilhelm Henatsch, cand. philos. und **Paul Brilka,** cand. philos.

öffentlich vertheidigen wird

Georg Ende.

ACAD. UNIV. BAT. BIBL.

BRESLAU.
Buchdruckerei von S. Schottlaender.
1879.

Herrn

Geheimrath Professor Dr. Löwig

aus Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Die Methoden zur Darstellung der grossen Anzahl der bis jetzt gekannten Glycoside beschränkte sich auf eine sehr geringe Zahl. Allerdings sind auch hierbei Ausnahmen zu verzeichnen, und sind es speciell einige der wichtigsten Bitterstoffe, wie z. B. das Amygdalin und die Myronsäure, die abweichend von dem sonst gebräuchlichen Verfahren gewonnen werden.

Eine einfache, aber nicht ergiebige Darstellungsweise beruht auf der Extraction der das Glycosid enthaltenden Pflanzentheile mit kochendem Alkohol. Mit dem Glycosid bekommt man jedoch eine bedeutende Menge von Farbstoffen, Harzen und Salzen in Lösung, die, nachdem der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt ist, die Ausscheidung der Bitterstoff-Krystalle aus dem Rückstand ungemein beeinträchtigen. Es ist daher oft nicht möglich, eine krystallinische Masse zu erhalten und daraus die reine Substanz zu gewinnen. So bequem und wenig kostspielig dieses Verfahren daher auch erscheint, so muss man doch in den meisten Fällen von seiner Anwendung Abstand nehmen, da die sich ergebenden Resultate nur ausnahmsweise befriedigende sind.

Ein anderes Verfahren findet seinen Ausgangspunkt in dem indifferenten Verhalten des Bleizuckers zu den Glycosiden. Durch wiederholtes Auskochen des Rohmaterials mit Wasser oder verdünntem Alkohol verschafft man sich eine nicht zu concentrirte Lösung des darzustellenden Stoffes. Dieser wird

neutrales essigsaures Bleioxyd zugesetzt, der sich bildende Niederschlag abfiltrirt und die überschüssige Bleilösung durch Einleitung von Schwefelwasserstoff und Abfiltriren des gebildeten Schwefelbleies entfernt. Nachdem man die gewöhnlich nur noch schwach gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft hat, überlässt man sie der freiwilligen Krystallisation. Durch den Zusatz von Bleizucker ist der grösste Theil der Verunreinigungen ausgeschieden worden, besonders sind die, die Krystallisation hindernden harzigen Bestandtheile bedeutend vermindert, so dass nach nicht allzu langer Zeit der Rückstand zu einer Krystall-Masse erstarrt. Durch Auspressen der Krystalle mit Fliesspapier und durch wiederholtes Umkrystallisiren in Alcohol und Waschen mit eiskaltem Wasser gelingt es dann sehr leicht, das reine Glycosid zu erhalten.

Ein weiteres Verfahren weicht von dem eben angeführten nur darin ab, dass man an Stelle des Zusatzes von neutraler essigsaurer Bleioxydlösung frisch gefälltes Bleioxydhydrat in Anwendung bringt. Auch Kalkmilch lässt sich bei einzelnen Bitterstoffen zur Klärung der Lösung vortheilhaft benutzen.

Im Grossen und Ganzen weichen jedoch die einzelnen Darstellungsweisen im Princip nur wenig von einander ab und hat sich die Benutzung von essigsaurem Bleioxyd zur Fällung der schädlichen Beimengungen bisher als die vortheilhafteste und somit gebräuchlichste Art der Darstellung behauptet. Verbessert man dieses Verfahren noch dadurch, dass man nach dem Fällen mit Bleizucker den stets noch gefärbten Extract durch Filtration mittelst eines Knochenkohlenfilters reinigt, so bedarf es keines so oftmaligen Umkrystallisirens des Rückstandes, damit die reine Substanz hinterbleibt.

Durch die oben angeführten Methoden ist bisher die Darstellung der meisten der gekannten grossen Anzahl von Bitterstoffen ermöglicht worden.

Weitere Versuche zur Auffindung eines kürzeren und billigeren Verfahrens zur Darstellung der Glycoside haben bisher nicht die gewünschten Erfolge ergeben, und ist man stets wieder auf die alten Methoden zurückgekommen.

Es ist nun längst beobachtet worden, dass das frisch gefällte Thonerdehydrat eine grosse Anzahl von organischen Materien im Stande ist zu fällen, dasselbe somit ein Mittel in die Hand giebt, eine Anzahl Stoffe abzuscheiden, während andere in der Lösung zurückbleiben.

Von diesem Verhalten ausgehend versuchte zuerst Rochleder die Anwendung desselben zur Darstellung des in der Kastanienrinde enthaltenen Glycosides-Aesculin. Da ich jedoch auf sein Verfahren in dem speciellen Theil über Aesculin noch einmal zurückkomme, so sei hier nur erwähnt, dass trotz der Mängel seines Verfahrens, indem er nämlich den wässrigen Auszug der Rinde erst mit Alaunlösung versetzte und dann die Thonerde mit Ammoniak fällte, dennoch die Darstellung des Aesculins leichter und vortheilhafter gelang, als bei Anwendung von neutralem essigsaurem Bleioxyd.

Erst in der neuesten Zeit hat jedoch die Thonerde eine weitere Verwendung in den verschiedensten Branchen der Industrie erlangt, da die nicht unbedeutenden Schwierigkeiten, die ihre fabrikmässige reine Darstellung, sowie ihre Regeneration nach dem Gebrauch bot, erst überwunden werden mussten. So findet sie jetzt eine bedeutende Verwerthung in der Zuckerfabrikation zur Klärung des unreinen Rübensaftes, in Färbereien als Aluminiumbeizen. Selbst zur Reinigung von Trinkwässern kann sie vermöge ihrer absorbirenden Kraft sowohl für anorganische, als organische Verbindungen mit Vortheil benutzt werden. Es lag somit die Möglichkeit nahe, dass die colloidale Thonerde auch bei der Darstellung der Glycoside als Ersatz für das neutrale essigsaure Bleioxyd zur Klärung des wässrigen Decoctes gebraucht werden könnte.

Ich habe mir daher in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, inwiefern die Thonerde als Fällungsmittel für Farb- und Gerbstoffe bei den die Bitterstoffe enthaltenden wässrigen Extracten der Pflanzentheile sich verwenden lässt, und ihre Anwendung als zweckentsprechend sich empfiehlt. Meine Arbeiten erstreckten sich hierbei auf Darstellungsversuche der drei Glycoside: Aesculin (C_{30} H_{34} O_{19}), Arbutin (C_{25} H_{34} O_{14}) und Salicin (C_{13} H_{18} O_7).

Die erforderlichen Mengen colloidaler Thonerde erhielt ich von Herrn Geheimrath Professor Dr. Loewig, wofür ich dem genannten Herrn nochmals meinen Dank abstatte.

Fabrikmässig dargestellt und unter dem Namen „Patent-Thonerde“ in den Handel gebracht, enthält dieselbe bei einem Wassergehalt von 90 pCt. nur noch sehr geringe Spuren von Chlorcalcium und Alcalien. Für die zu erfüllenden Zwecke kamen die geringen Beimengungen nicht in Betracht, sodass ihre Reinheit vollkommen genügte.

Da ich jedoch zur besseren Beurtheilung des neuen Verfahrens eine Kenntniss der bisher gebräuchlichen Methoden der Darstellung für nothwendig halte, so lasse ich dieselbe in möglichster Kürze bei jedem einzelnen Glycosid meinen eigenen Untersuchungen vorangehen.

Das erste von mir mittelst colloidaler Thonerde dargestellte Glycosid war das in der Rinde von Aesculus hippocastanum enthaltene

Aesculin

$C_{30}\ H_{34}\ O_{19}$.

An der Rinde der Rosskastanie wurde zuerst von Frischmann die Beobachtung gemacht, dass sie durch Ausziehen mit heissem Wasser eine Flüssigkeit gab, die im durchfallenden Licht gelb, im reflectirten Licht blau erschien.

Die ersten Untersuchungen, betreffend die Gewinnung des Körpers, durch den dieser Dichroismus hervorgerufen wurde, wurden von Raab angestellt. Jedoch gelang es ihm nicht, das Glycosid, dem er den Namen „Schillerstoff“ beilegte, vollständig von harzigen und färbenden Bestandtheilen zu trennen. Auch weitere Arbeiten führten zu nur unzureichenden Resultaten und Annahmen, die sich später nicht bestätigten. So erhielt z. B. das Aesculin die verschiedensten Namen, wie: Bicolorin, Polychrom, Enallachrom, ohne jedoch rein erhalten zu sein.

Minor war der Erste, dem es im Jahre 1831 gelang, reines Aesculin abzuscheiden, und hat sein Darstellungsverfahren vor

vielen anderen jener Zeit, als das billigste und wohlfeilste stets den Vorzug behalten. Indem er den von der zerkleinerten Rinde abgepressten, wässerigen Decoct mit Bleizucker fällte, erhielt er nach Ausfällung der übrigen Bleizuckerlösung mittelst Schwefelwasserstoff eine klare, weingelbe Flüssigkeit, die zur Syrupconsistenz eingedampft, nach einiger Zeit eine krystallinische Masse gab. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle wurden mehrere Male in 40 pCt. Alkohol umkrystallisirt und zuletzt mit kaltem Wasser auf dem Filter ausgewaschen. Der bleibende Rückstand war dann reines Aesculin

Drei Jahre später beschäftigte sich Trommsdorf[1]) mit der Darstellung und Bestimmung der Constitution desselben. Seine Darstellungsweise wich allerdings nur wenig von der bereits früher von Kalkbrenner eingeschlagenen ab. Er digerirte die gepulverte Rinde mit der 6fachen Menge 80procentigem Weingeist, kochte auf, filtrirte heiss und behandelte den Rückstand nochmals mit eben so viel Weingeist. Nachdem von den Tincturen $^7/_8$ des Weingeistes abdestillirt war, überliess er den Rückstand einige Wochen in einer Schale sich selbst, wo sich unreines Aesculin absetzte. Dieses befreite er durch eiskaltes Wasser von noch anhängenden, färbenden und pulverigen Theilen, löste es in den kleinsten Mengen ätherhaltigen Weingeistes, woraus es sich beim Erkalten als schneeweisses Pulver ausschied. Das Mittel seiner Analysen des bei 100° getrockneten Aesculins ergab die procentische Zusammensetzung von 51,61 pCt. Kohlenstoff, 4,97 pCt. Wasserstoff und 43,42 pCt. Sauerstoff. Hieraus berechnete er die Formel C_{16} H_9 O_{10}, zugleich bemerkend, dass er es für unwahrscheinlich halte, einen anderen Ausgangspunkt zur Bestimmung des Atomgewichtes zu finden, da das Aesculin keine Verbindungen eingehe, die zu diesem Zwecke geeignet erscheinen. Nach diesem Verfahren will Trommsdorf aus einem Pfund Rinde 3 Drachmen reines Aesculin erhalten haben.

Ausser diesen wären noch einige andere Chemiker hier zu nennen, die sich eingehender mit dem Aesculin beschäftigt

1) Trommdorfs Annalen der Pharmacie, Band 14.

haben, deren Darstellungsverfahren und erhaltenen Resultate jedoch wenig von den bisher erwähnten abweichen. Indem ich deshalb von der Anführung ihrer Arbeiten Abstand nehme, seien nur noch die neuesten Untersuchungen von Rochleder, die derselbe in Gemeinschaft mit Schwarz ausführte, ihrer speciellen Wichtigkeit wegen erwähnt.

Seit dem Jahre 1852 befasste sich Rochleder[1]) unausgesetzt mit Untersuchungen über die verschiedenen Theile von Aesculus hippocastanum. In der Umsetzung des Aesculins in Aesculetin und Zucker bei der Einwirkung sowohl von Fermenten, wie von verdünnten Säuren, fand sich ein Mittel, die genaue Zusammensetzung des Aesculins festzustellen.

Das von Rochleder eingeschlagene Darstellungsverfahren war folgendes:

Die zerkleinerte Rinde wurde mit Wasser erschöpft und das Infusum mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Das Filtrat, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von dem überflüssigen Bleizucker befreit, in mässiger Wärme zur Syrupconsistenz verdunstet, erstarrte dann zu einer braunen, mit weissen Körnern durchmengten Masse. Diese wurde drei bis viermal in kochendem Weingeist gelöst und umkrystallisirt. Nach einem ebenso oftmaligen Behandeln mit kochendem Wasser wurde die weisse Substanz auf dem Filter gesammelt und getrocknet.

Aus der Menge des bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Aesculin sich bildenden Zuckers stellte er die Formel des bei 100° getrockneten Aesculins C_{30} H_{34} O_{19} auf.

Seine Analysen ergaben nun dieser Zusammensetzung entsprechend folgende übereinstimmende Resultate:

Es lieferten 0,2050 Gr. Aesculin: 0,3881 Gr. Kohlensäure und 0,0919 Gr. Wasser; oder in 100 Theilen:

Nach der Formel.	Berechnet.	Gefunden.
C_{30}	51,56	51,63
H_{34}	4,86	4,98
O_{19}	43,58	43,39

[1]) Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien Bd. XXXIII.

Das lufttrockene Aesculin enthielt ausserdem noch 2 Aequivalente Wasser mehr. Wir haben somit die genaue Feststellung der Zusammensetzung des Aesculins allein den letzten Untersuchungen Rochleders zu verdanken, da alle früheren Angaben über dasselbe wesentlich von einander abweichen.

In einem späteren Bericht empfiehlt Rochleder[1]), wie bereits in der Einleitung angeführt worden ist, die Anwendung des Thonerdehydrats anstatt des essigsauren Bleioxyds. Er selbst wandte es bei der Darstellung des Aesculins an. Allein sein Verfahren leidet an einzelnen nicht leicht zu übersehenden Mängeln. Indem er das Thonerdehydrat nicht als solches zusetzt, sondern dem wässerigen Auszuge der Rinde eine Alaunlösung beifügt und dasselbe erst mit Ammoniak fällt, bekommt er eine Menge von neuen Bestandtheilen in das Decoct, die die Ausscheidung des Aesculins aus demselben nicht unwesentlich beeinträchtigen. Nachdem er den rehfarbenen Thonerde-Niederschlag abfiltrirt, neutralisirt er die weingelbe Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure und dampft ein. Im Wasserbade vollends verdunstet, bleibt ein Rückstand, der aus schwefelsaurem Kalium, schwefelsaurem Ammonium und kleinen Mengen essigsaurem Ammonium besteht. Alles Aesculin ist in dieser Salzmasse enthalten. Durch Auskochen mit wenig starkem Weingeist und Filtriren trennt er die schwefelsauren Salze von dem Aesculin, welches nach Verdunsten der kleinen Mengen Weingeists auskrystallisirt. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren will er dasselbe dann völlig rein erhalten haben, was jedoch nicht sehr wahrscheinlich ist. Hauptsächlich kommt jedoch in Betracht, dass er so eine bedeutendere Menge Aesculin mit weniger Mühe und geringeren Auslagen erhalten hat, als nach den bisher gebräuchlichen Methoden.

An diese Untersuchungen anschliessend, lasse ich meine Arbeiten über die Darstellung des Aesculins mittelst der colloidalen Thonerde folgen.

Das Material, welches zur Verwendung gelangte, war in

---

1) Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften. Band XXIII.

allen Fällen das nämliche. Bei dem ersten Darstellungsversuch schlug ich folgenden Weg ein.

Gegen 500 Gramm der fein zerschnittenen Rinde wurden in einem Kolben mit der doppelten Menge Wasser, dem 3 Gramm Kalkhydrat zugesetzt waren, bei einer Temperatur von ungefähr 80 Grad 24 Stunden digerirt, der von der Rinde befreite Auszug von gelbbrauner Farbe bis zur Hälfte eingedampft, und diesem ein nochmaliger auf dieselbe Weise erhaltener Auszug zugefügt. Hierauf wurde die colloidale Thonerde in kleinen Partieen mit einem Theil der Flüssigkeit in einem Becherglase zu einem dicken Brei angerührt und zu dem noch heissen Absud unter fortwährendem Umrühren zugesetzt. Gegen 300 Gramm betrug die verbrauchte Menge Thonerde, sie entsprach somit 30 Gramm reinem Thonerdehydrat. Schon nach kurzer Zeit begann sich die jetzt braun gefärbte Thonerde abzusetzen, was beschleunigt wurde, wenn man die Temperatur der Flüssigkeit auf 50 Grad erhielt. Die klare überstehende Lösung wurde abgegossen, der dicke Brei durch ein Leinentuch colirt und ausgepresst.

Weitere Zusätze von Thonerde bei einzelnen Proben bewirkten nur noch eine unbedeutende Entfärbung der hellgelben Lösung. Sämmtliches Kalkhydrat war theils schon mit der Rinde entfernt, theils von der Thonerde mit niedergerissen worden, denn es liessen sich nicht die geringsten Spuren desselben in der Flüssigkeit weder mit oxalsaurem Ammon noch Oxalsäure selbst nachweisen. Ebenso verursachte Bleizucker keine Fällung mehr, Eisenchlorid nur eine schwache grüne Färbung, herrührend von noch geringen Spuren von der in der Kastanienrinde enthaltenen Gerbsäure. – Auf dem Wasserbade eingedampft, zeigte die extractartige Masse selbst nach Verlauf von vier Wochen nicht die geringsten Anzeichen einer beginnenden Krystallisation.

Die Mutterlauge wurde nun vollständig zur Trockene eingedampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen und durch Filtration gereinigt. Nachdem der so erhaltene weingeistige Auszug auf $\frac{1}{6}$ seines Volumens durch Destillation reducirt, mit einigen Tropfen Aether vermischt, abermals sich selbst

überlassen blieb, erhielt ich nicht die gewünschten Resultate, da die Menge des sich ausscheidenden, noch unreinen Aesculins sehr gering war und höchstens 2 Gramm entsprach, im besten Falle also etwas über ein Gramm reines Aesculin gegeben hätte.

Eine nochmals in derselben Weise ausgeführte Darstellung erwies sich als ebenso unzureichend.

Der zweite Versuch wurde nun dahin abgeändert, dass der Zusatz von Kalkhydrat wegblieb. Allerdings zeigte der diesmalige Auszug eine bedeutend dunklere Färbung, da durch das Kalkhydrat schon die Fällung einer Anzahl Farb- und Gerbstoffe bewirkt worden war. Es war daher auch eine grössere Menge colloidaler Thonerde nothwendig, um dieselbe Klärung der Lösung hervorzurufen. Nachdem dieselbe bei mässiger Wärme nicht ganz verdunstet war, begann die hellgelbe Lösung nach Verlauf von einer Woche zu krystallisiren und war nach wenigen Tagen ganz erstarrt. Die Krystall-Masse wurde durch Auspressen mit Fliesspapier von der Mutterlauge gereinigt, in wasserfreiem Weingeist gelöst, $\frac{5}{6}$ derselben abdestillirt und nach Zusatz von etwas Aether einer abermaligen Krystallisation überlassen, die diesmal schon innerhalb einiger Tage erfolgte. Zweimaliges Umkrystallisiren genügte, um das Aesculin völlig rein als schneeweisses Pulver, das sich in kugeligen Formen an den Wandungen der Schale absetzte, zu erhalten. Die Ausbeute betrug nach diesem Verfahren gegen 10 Gramm.

Um jedoch eine vollständig wasserhelle Lösung zu erhalten, was sowohl durch Zusatz von Kalkhydrat, als auch von einer grösseren Menge colloidaler Thonerde nicht bewirkt werden konnte, unternahm ich bei den ferneren Versuchen eine Filtration der durch die Thonerde bereits geklärten Lösung mittelst Knochenkohle.

Ein Pfund Rinde wurde in ganz derselben Weise wie bisher ausgekocht, der Auszug durch Thonerde geklärt und zweimal durch Knochenkohle filtrirt, wonach derselbe farblos durchging.

Allein bei dem Eindampfen auf dem Wasserbade nahm die Mutterlauge wieder eine gelbe Färbung an, die selbst durch nochmalige Filtration nicht zu entfernen war. Das nach

einigen Tagen sich ausscheidende unreine Aesculin wurde in Alkohol gelöst, der grösste Theil des letzteren abdestillirt und mit einigen Tropfen Aether vermengt, der Krystallisation überlassen. Als der Extract erstarrt war, erwies sich die getrocknete Masse noch nicht als ganz reines Aesculin und musste dieselbe zur Entfernung des noch anhaftenden Farbstoffes noch einmal umkrystallisirt werden. Durch die vielfältige Behandlung war aber die Lösung bedeutend vermindert worden, daher stand auch die Menge der erhaltenen reinen Substanz bei Inarbeitnahme derselben Quantität des Rohmaterials in keinem Verhältniss zu der des zweiten Versuchs, da hier nur an 3 Gramm Aesculin gewonnen wurden.

Es zeigt sich somit die Darstellungsweise nach dem in der zweiten Untersuchung eingeschlagenen Wege als die vortheilhafteste, nicht allein in Bezug auf die Quantität der Ausbeute, sondern auch was die Reinheit der Substanz anbetrifft, weil die durch Knochenkohle filtrirte Lösung ebenfalls noch unreines Aesculin gab, das einer Umkrystallisation bedurfte, somit nur mehr Zeit in Anspruch nahm und grössere Kosten verursachte. Das erhaltene Aesculin zeigte die nach früheren Angaben bereits bekannten Eigenschaften. Beim raschen Erkalten seiner Lösung schied es sich als blendend weisses, der Magnesia alba ähnliches, lockeres, aus zarten Nadeln bestehendes Pulver ab, während beim langsamen Erkalten sich kugelförmige Agglomerate mikroskopischer Krystalle bildeten.

Es war geruchlos, schmeckte schwach bitter, löste sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Auch in Alkohol löste es sich leicht, wenig jedoch in Aether. Die Angaben über seine Löslichkeit in einem Gemenge von fünf Theilen Alkohol und einem Theil Aether fand ich sowohl durch directe Versuche, als auch durch den zur Ausscheidung der Krystalle eingeschlagenen Weg nicht bestätigt, da ja dieselbe aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Aether erfolgte und dem oben angeführten Mengenverhältniss der Mischung ungefähr entsprach Die wässerige Lösung reagirte schwach sauer und gab mit Metallsalzen keine Fällung, das basisch essigsaure Bleioxyd

ausgenommen. Beim Verbrennen auf dem Platinblech zeigte dasselbe unter Ausstossung weisser Nebel den Geruch nach Caramel und hinterliess Kohle.

Die kalt gesättigte wässerige Lösung schillerte schwach blau, wurde jedoch die Lösung sehr concentrirt, so war bei der nun hellgelb gefärbten Flüssigkeit der Dichroismus nicht mehr zu bemerken, zeigte sich jedoch wieder bei genügendem Wasserzusatz. Durch Zusatz von wenigen Tropfen einer Säure verlor die Lösung ihr Vermögen zu schillern, mit Ausnahme jedoch von Borsäure, Essigsäure, Weinsäure, was bei ersterer nach den Angaben von Trommsdorf jedoch nicht der Fall sein sollte.

Alle diese angeführten Reactionen bewiesen hinlänglich, dass wir es mit ganz reinem Aesculin zu thun hatten, was auch die ausgeführten Analysen bestätigten.

Um jedoch sicher zu sein, dass nicht etwa durch nicht mehr wahrnehmbare Verunreinigungen die Resultate der Analysen beeinträchtigt werden könnten, wurde das hierbei zur Verwendung kommende Aesculin einer noch zweimaligen Krystallisation unterworfen. Nachdem dasselbe bei 100° getrocknet, wurden im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt

I. 0,3250 Gr. Substanz, dieselben lieferten:
0,6163 Gr. Kohlensäure und
0,1463 = Wasser

II. 0,3724 Gr. Substanz, dieselben lieferten:
0,7047 Gr. Kohlensäure
0,1649 = Wasser

Nach der Formel von Rochleder berechnet, ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung des Aesculins:

C_{30}	360	51,56 pCt.
H_{34}	34	4,86 =
O_{19}	304	43,58 =

Es wurden gefunden bei der Analyse

I.		II.	
51,70 pCt.	C	51,61 pCt.	C
4,91 =	H	4,92 =	H
43,39 =	O	43,47 =	O

Die erhaltenen Zahlen stimmen also genau mit den von Rochleder gefundenen überein.

Was die Menge des in der Rinde enthaltenen Aesculins anbetrifft, so finden sich nur wenige Angaben darüber. Trommsdorf ist der einzige, der eine bestimmte Zahl angiebt; er führt an, aus 1 Pfund Rinde gegen 3 Drachmen Aesculin erhalten zu haben.

Allerdings lassen sich bestimmte Zahlen nicht gut anführen, da der Gehalt an Aesculin sich sowohl nach der Jahreszeit, als auch nach dem Alter der Rinde und der Entwickelung des Baumes selbst richtet. In den meisten Fällen habe ich jedoch gefunden, dass die Menge der Ausbeute bei nicht zu alter im Frühjahr geschälter Rinde ziemlich constant blieb und bei einem Pfund gegen 9—11 Gramm betrug.

Meine ferneren Untersuchungen erstreckten sich auf die Darstellung des sowohl in den Blättern der Bärentraube (Arctostaphylos uva ursi), als auch in denen des Wintergrüns (Pyrola umbellata) enthaltenen Glycosides

Arbutin.

$C_{25}\ H_{34}\ O_{14}$

Nach den bisherigen Angaben soll im Jahre 1852 Kawalier zuerst das Arbutin in den Blättern der Bärentraube aufgefunden haben. Dies ist jedoch nicht der Fall, da Kawalier in seiner Abhandlung über dasselbe selbst anführt, dass nach früheren Untersuchungen die Blätter ausser Gerbstoff und Zucker noch eine bitter schmeckende Substanz enthielten, der man den Namen Arbutin beigelegt habe.

Bereits in den vierziger Jahren hat Professor C. Loewig das Glycosid aus den Blättern der Bärentraube gewonnen, und finden wir die Haupt-Eigenschaften desselben und die Art der Darstellung in seiner „Chemie der organischen Verbindungen“ angegeben.

Der von ihm eingeschlagene Weg war folgender: Die Blätter wurden mit Wasser ausgekocht, das Decoct mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt und aus der filtrirten

Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff getrennt. Hierauf wurde die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Weingeist extrahirt, bis auf 1/4 seines Volumens abdestillirt und der Rückstand mit Aether vermischt. Das Arbutin schied sich dann als blendend weisses krystallinisches Pulver aus.

Allerdings hat Kawalier zuerst die Constitution des Arbutins festzustellen versucht und mögen hieraus wohl die nicht ganz genauen Angaben über die erste Darstellung desselben resultiren.

Zur Gewinnung desselben bediente er sich folgender Methode[1]): Er behandelte die Blätter mit kochendem Wasser, vermischte das braungelbe Decoct mit Bleizucker und entfernte den in's Grünliche ziehenden blassgelben Niederschlag von gallussaurem Bleioxyd durch Filtration.

Die blassgelbe Flüssigkeit wurde hierauf in einer Retorte abdestillirt und geringe Mengen des sich hierbei noch ausscheidenden Bleisalzes von derselben getrennt, das in der Lösung durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefelblei abfiltrirt und der Rückstand zur Syrupdicke verdunstet. Aus demselben wurden dann nach mehrtägigem Stehen sternförmig gruppirte Prismen von Arbutin erhalten. Die Mutterlauge wurde durch Leinewand abgetropft und die schwach braungefärbten Krystalle ausgepresst.

Durch Lösen in siedendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle erhielt Kawalier das Arbutin rein in farblosen, bitterschmeckenden, langen, nadelförmigen Krystallen, die zu Büscheln vereinigt waren.

Für das lufttrockene Arbutin stellte er die Formel

$$C_{32}\ H_{48}\ O_{21}$$ auf.

Bis auf 100° erhitzt, verloren die Krystalle noch zwei Aequivalente Wasser; ihre Zusammensetzung entsprach dann

$$C_{32}\ H_{44}\ O_{19}.$$

Ferner beobachtete er, dass das Arbutin bei Behandlung mit Emulsin und verdünnten Säuren sich in Traubenzucker und einen anderen krystallisirbaren Körper spaltete, den er Arctuvin nannte, und dessen Zusammensetzung er durch die

[1]) Wiener Berichte der Academie der Wissenschaften Band 9, pag. 291.

Formel C_{20} H_{20} O_7 ausdrückte. Die Spaltung des Arbutins erklärte er sonach aus der Gleichung

$$C_{32} H_{44} O_{19} = C_{20} H_{20} O_7 + 2 C_6 H_2 O_6$$

Weitere Untersuchungen über das Arbutin finden wir in den Berichten der Academie der Wissenschaften zu München von Strecker [1]).

Derselbe stellte das Arbutin durch Auskochen der Blätter mit Wasser, Fällen des Filtrats mit essigsaurem Blei und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung dar. Die beim Stehen der concentrirten Lösung sich abscheidenden Krystalle erhielt er durch Umkrystallisiren und Zusatz von Thierkohle in farblosen, seidenglänzenden Nadeln. Sie zeigten die von Kawalier bereits angeführten Eigenschaften, schmeckten bitter, reagirten neutral und wurden durch Metallsalze nicht gefällt.

Auch die Analysen der Krystalle ergaben Zahlen, welche den von Kawalier gefundenen nahe standen. Trotzdem drückte Strecker die Zusammensetzung durch eine von der Kawaliers ganz verschiedenen Formel aus, welche er aus der Zusammensetzung der Spaltungsproducte folgerte, nämlich

$$C_{12} H_{16} O_7$$

Die Analysen ergaben für die wasserfreie Substanz:

Nach Kawalier:

	Berechnet	Gefunden	
C_{32}	52,46	52,44	52,42
H_{44}	6,01	6,16	6,06
O_{19}	41,53	41,40	41,52

Nach Strecker:

	Berechnet	Gefunden	
C_{24}	52,6	52,5	53,1
H_{16}	5,9	5,9	5,9
O_{14}	41,5	41,6	41,0

Strecker stellte ausserdem fest, dass der von Kawalier Arctuvin genannte Stoff nichts anderes war als Hydrochinon. C_{16} H_6 O_2, in jeder Beziehung übereinstimmend mit dem

[1]) Berichte der Königlichen Academie der Wissenschaften zu München Nr. 69.

von Wöhler aus dem Chinon dargestellten Körper. Die Spaltung des Arbutins in Zucker und Hydrochinon erklärte er dann aus der Gleichung:

$$C_{12}\ H_{16}\ O_7 + H_2\ O = C_6\ H_6\ O_2 + C_6\ H_{12}\ O_6$$

Arbutin Hydrochinon Traubenzucker.

Dieser Auffassung wurde die längste Zeit in keiner Weise widersprochen [1]), ja sie erfuhr vielmehr durch Streckers spätere Arbeit über das Nitroarbutin und die von Schiff angestellten Versuche „Zur Constitution des Arbutins" nur eine Bestätigung.

Gleichwohl war sie nur zum Theil richtig, was durch die Untersuchungen von H. Hlasiwetz und J. Habermann bewiesen worden ist [2]).

Indem zu vergleichenden Untersuchungen [3]) des Hydrochinons mit der Pyrogentisinsäure eine Quantität des ersteren aus Arbutin dargestellt wurde, glaubte man das Rohproduct am schnellsten dadurch reinigen zu können, dass man es für sich destillirte. Hierbei wurde nun die Beobachtung gemacht, dass das farblos übergehende Oel nur sehr langsam erstarrte, während bei der Destillation des Hydrochinons dieses Erstarren oft schon im Halse der Retorte stattfindet. Die allerletzt übergehenden Partien wurden schnell fest, während die ersteren längere Zeit brauchten und auch im Aussehen etwas verschieden waren. Alles dies wies darauf hin, dass man es hier nicht mit einer einzigen, sondern wenigstens zwei Verbindungen zu thun hatte, was denn auch in den ferneren Untersuchungen seine Bestätigung fand. Die Verbindung erwies sich von indifferentem Charakter und völlig neutraler Reaction und, indem sie mit Kalihydrat bis zum Schmelzen erhitzt, mit Leichtigkeit Hydrochinon lieferte, liess sich beweisen, dass sie in nächster Beziehung zu diesem stand. Ihre Analyse führte zu Zahlen, aus welchen sich die Formel

$$C_7\ H_8\ O_2$$

berechnete.

---

[1]) Wöhler, Annalen der Chemie 118. 292.

[2]) Wiener academische Berichte Bd. 71, pag. 481.

[3]) Wöhler, Annalen 175, pag. 72.

Es war nun klar, dass nach diesen Thatsachen die bisherige Formel des Arbutins geändert werden musste. Da die Analysen desselben von Kawalier und Strecker, mit Ausnahme einer einzigen von Strecker, nur die bis dahin aufgestellten Formeln zuliess, so wurden die Analysen wiederholt.

Bei recht langsamer und sorgfältiger Verbrennung wurden wirklich auch Zahlen gefunden, die den Voraussetzungen entsprachen.

Neue Arbutinformel: $C_{25}\ H_{34}\ O_{14}$

	Berechnet.	Analyse von Strecker.
C_{25}	53,7	53,1
H_{34}	6,1	5,9
O_{14}	41,2	42,0
	Gefunden:	
	53,50	53,45
	6,08	6,03
	41,42	41,52

Nach dieser Formel musste nun die Zerlegung des Arbutins durch Säuren und Fermente durch folgendes Schema ausgedrückt werden.

$$\underbrace{C_{25}\ H_{34}\ O_{14}}_{\text{Arbutin}} + 2\,H_2\,O = \underbrace{C_6\ H_6\ O_2}_{\text{Hydrochinon}} + \underbrace{C_7\ H_8\ O_2}_{\text{Methylhydrochinon}} + 2\,\underbrace{C_6\ H_{12}\ O_6}_{\text{Zucker}}$$

Weitere Versuche, wieviel eine bestimmte Menge Arbutin, Hydrochinon, Methylhydrochinon und Zucker liefere, ergaben Resultate, die, wenn auch nicht ganz genau, so doch, wie die ferneren Untersuchungen über das von Strecker zuerst dargestellte Nitroarbutin, wobei ebenfalls etwas andere Zahlen erhalten wurden, dieser Gleichung eine vollkommene Stütze boten.

Da sich meine eigene Arbeit nur auf die Gewinnung des Arbutins aus den Blättern von Arctostaphylos uva ursi erstreckt, so habe ich die Untersuchungen von C. Zwenger und C. Himmelmann[1]), betreffend die Darstellung desselben aus den Blättern des Wintergrüns unberücksichtigt gelassen; erwähnt

[1]) Wöhler's Annalen der Chemie, Band 129.

sei nur, dass auch diese, was die Ausbeute von Arbutin anbetrifft, sich recht vortheilhaft benutzen lassen.

Auf analoge Weise, wie die Darstellung des Aesculins durch Klären des wässerigen Auszuges der Rinde mittelst Thonerdehydrat geschah, versuchte ich das Arbutin darzustellen.

Gegen 500 Gramm der zerschnittenen, aus dem Handel bezogenen Blätter, wurden wiederholt mit Wasser ausgekocht und die abgegossene, grünlich-braune Lösung durch Abdampfen concentrirt.

Um auch hierbei zu sehen, ob ein Zusatz von Kalkhydrat sich als vortheilhaft erweisen könnte, wurden zu dem Auszuge gegen 3 Gramm zugefügt. Nach nochmaligem, mehrstündigem Aufkochen erfolgte der Zusatz der colloidalen Thonerde. Kleine Mengen derselben wurden in einem Becherglase mit einem Theil der Flüssigkeit zu einem Brei gerührt und dann unter Umrühren dem noch heissen Absud zugeführt. Hierbei war hauptsächlich zu beobachten, dass die Klümpchen, die in der fabrikmässig dargestellten Thonerde stets enthalten sind, gut zerrührt wurden, damit auch diese nicht unbedeutende Menge Thonerde zur Wirkung gelange.

Die Quantitäten der bei dem Arbutin und Aesculin verbrauchten Mengen verhielten sich ziemlich gleich.

Nachdem sich die jetzt grün gefärbte Thonerde gesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in ein Leinentuch gebracht und ausgepresst, und die ablaufende Flüssigkeit mit der Lösung vereinigt. Die noch gelbliche Färbung der Lösung konnte durch Thonerde nicht mehr entfernt werden. Auch Bleizucker verursachte keine weitere Einwirkung mehr. Calcium-Verbindungen waren in der Lösung nicht nachweisbar; dieselben waren mithin durch die Thonerde niedergerissen und mit derselben entfernt worden. Die Lösung wurde bei mässiger Temperatur eingedampft und die extractartige Masse der Krystallisation überlassen.

Während längerer Zeit konnte nicht die geringste Veränderung der Masse wahrgenommen werden und schien somit eine Ausscheidung von Arbutin-Krystallen aus der harzigen, klebrigen Masse nicht sehr wahrscheinlich.

Um zu sehen, ob die Krystallisation in alkoholischer Lösung vielleicht eher von statten gehen würde, dampfte ich den Rückstand zur vollständigen Trockene ein und zog ihn mit Alkohol zu wiederholten Malen aus.

Nachdem der Auszug durch Abdestillation des grössten Theils des Alkohols concentrirt war, setzte ich demselben einige Tropfen Aether zu. Ein hierdurch entstehender, weissflockiger Niederschlag verschwand wieder nach kurzer Zeit. Selbst nach Verlauf von 4 Wochen war eine Bildung von Krystallen noch nicht wahrnehmbar. Als dieselbe später eintrat, war die Menge der kleinen schmutzig weissen Kryställchen eine so geringe, dass ihre weitere Reinigung sich nicht vornehmen liess.

Ein anderes, etwas abgeändertes Verfahren zur Darstellung des Arbutin war folgendes:

500 Gramm der Blätter wurden in einen Kolben gebracht, Wasser zugesetzt und längere Zeit in einem Wasserbade erhitzt. Der braune Auszug wurde abgegossen und die Blätter zum zweiten Mal ausgekocht. Nachdem beide Auszüge vereinigt, wurde die Lösung bei gelinder Temperatur zur Hälfte eingedampft, eine genügende Menge colloidaler Thonerde zugesetzt und erwärmt. Nach Entfernung der Thonerde wurde die Lösung, die nur noch eine schwach gelblich-grüne Färbung zeigte, auf dem Wasserbade eingedampft und der syrupartige Rückstand der freiwilligen Krystallisation überlassen. Nach ungefähr 14 Tagen begann die Abscheidung von kleinen Krystallkörnchen in der braunen, harzigen Mutterlauge. Als dieselbe vollständig erstarrte, wurde die Masse zwischen Fliesspapier ausgepresst und getrocknet, dann in absolutem Alkohol gelöst, der grösste Theil desselben wieder abdestillirt und der concentrirten Auflösung einige Tropfen Aether zugesetzt. Es entstand auch hier wieder ein vorübergehender, weisser, flockiger Niederschlag von Arbutin.

Während auch noch die erste alkoholische Lösung nur zögernd und langsam Krystalle ausschied, erstarrten die Rückstände aus den folgenden Lösungen schon nach kurzer Zeit vollkommen krystallinisch zu wawelitartig gestalteten Gruppen. Mehrmals gereinigt und getrocknet, erwies sich das Arbutin als rein weisse, seidenglänzende, kleine krystallinische Nadeln.

Ein zweiter in genau derselben Weise ausgeführter Versuch ergab eben so günstige Resultate. Die erhaltenen Mengen waren in beiden Fällen ziemlich gleich, trotz in Arbeitnahme von anderem Material und betrugen gegen 18 Gramm des reinen Glycosids.

Ein dritter Versuch der Darstellung des Arbutins geschah mit Benutzung eines Knochenkohlenfilters zur vollständigen Entfärbung des wässerigen Auszuges, nachdem derselbe, wie dies bei den vorhergehenden Verfahren der Fall war, mit Thonerde geklärt worden war. Ich erhielt in Folge dessen auch eine wasserhelle Lösung, die sich jedoch beim Eindampfan bei nur mässiger Temperatur allmälig gelb und zuletzt dunkel braun-gelb färbte.

Hier trat bereits in kürzerer Zeit eine Krystallisation, als bei dem Rückstand der zweiten Darstellungsweise ein, und bedurfte die Krystallmasse auch nicht einer so oftmaligen Umkrystallisation zu ihrer vollständigen Reinigung. Jedoch war die hierbei erhaltene Menge eine geringere, als vorher. Die erhaltenen Resultate waren also auch hier, wie bei dem Aesculin, nach der im zweiten Versuch eingeschlagenen Darstellungsmethode als die günstigsten zu bezeichnen.

Die Ausbeute von reinem Arbutin schwankte bei in Arbeitnahme von 1 Pfd. Blätter zwischen 15—18 Gramm.

Das reine Arbutin löste sich vollkommen in Wasser, wie in Alkohol, fast gar nicht in Aether, schmeckte bitter und reagirte neutral. Durch Metallsalze wurde es nicht gefällt, auch nicht durch basisch essigsaures Bleioxyd. Bei einer Temperatur von 170° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit geschmolzen, erstarrte es beim Erkalten zu einer farblosen, mit vielen Rissen durchzogenen Masse.

Die von Schiff gemachte Angabe, dass Arbutin-Lösung durch verdünntes Eisenchlorid blau gefärbt wird, trifft zu, jedoch verschwindet die blaue Färbung sehr bald und geht in ein schmutzig Braun-grau über. In concentrirter Salpetersäure löste es sich mit gelber Farbe unter Bildung von Dinitroarbutin. Mit Braunstein und Schwefelsäure gekocht war der charakteristische Geruch des gebildeten Chinons wahrnehmbar.

Bei den Bestätigungsanalysen wurde Arbutin verbrannt, das durch wiederholtes Umkrystallisiren auch von den letzten Spuren der mit grosser Zähigkeit anhaftenden harzigen Bestandtheile befreit war.

Bei 100° getrocknet wurden im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt:

I.	0,2226 Gr. Substanz.	Dieselben lieferten	0,4382 Gr. CO_2
			0,1402 = H_2O
II.	0,3420 =	= = =	0,6705 = CO_2
			0,1852 = H_2O

Nach der Formel von H. Hlasiwetz und J. Habermann in pCt. berechnet:

C_{25}	300	53,7 pCt.
H_{34}	34	6,1 =
O_{14}	224	41,2 =

Es wurden gefunden bei

Analyse I		Analyse II	
C	53,66 pCt.	C	53,47 pCt.
H	6,09 =	H	6,02 =
O	40,25 =	O	40,51 =
	100,00 pCt.		100,00 pCt.

Es zeigten sich somit meine Analysen genau übereinstimmend mit den bei den letzten Untersuchungen über Arbutin erhaltenen.

Als drittes Beispiel zu meinen Untersuchungen wählte ich das in der Rinde und den Blättern der meisten Weidenarten, in einigen Pappelarten und in den Blüthen von Spiraea ulmaria enthaltene Glycosid

Salicin.

C_{13} H_{18} O_7

Nachdem bereits früher Versuche angestellt worden waren, den Bitterstoff der Weidenrinde zu isoliren, gelang es Leroux im Jahre 1830, denselben rein zu erhalten. Später vielfach dargestellt, schrieb man demselben theils basische Eigenschaften zu, theils glaubte man ihn für ein Salz halten zu müssen. Alle diese Irrthümer wurden jedoch von Piria, Duflos, Hopff und Anderen mehr, nachgewiesen. Ebenso verschieden waren die Ansichten über die Constitution desselben. Bald nach der

Entdeckung theilten Gay-Lussac und Pelouze die Resultate der von ihnen vorgenommenen Elementar-Analysen mit. Nach denselben bestand dasselbe aus 8 Theilen Kohlenstoff, 5 Theilen Wasserstoff und 4 Theilen Sauerstoff[1]).

Die Schwierigkeit jedoch, mit der das Salicin mit anderen Körpern in Verbindung tritt, war die Ursache, dass es nachher längere Zeit unbeachtet blieb.

Ein Körper, dessen Atomgewicht man nicht mittelst gehörig ermittelter Verbindungen festsetzen konnte, gab sehr wenig Hoffnung auf richtige Resultate.

Als Piria trotzdem die Untersuchungen wieder aufnahm, gelang es ihm, eine Verbindung von Salicin mit Bleioxyd zu bewirken[2]). Die Analysen dieser Verbindung gestatteten, die Formel zu bestimmen. Dieselbe war jedoch ausserordentlich abweichend von den einige Jahre vorher von Gay-Lussac aufgestellten Zahlenresultaten, da nach seinen Berechnungen die Substanz folgender Zusammensetzung entsprach:

$$C_{42}\ H_{28}\ O_{13}$$

Erst weitere eingehende Arbeiten[3]) machten es ihm im Jahre 1845 möglich, die richtige Constitution zu ermitteln. Hierbei boten die Zersetzungsprodukte den Ausgangspunkt und die wesentlichsten Stützen für die Bestimmung.

In Uebereinstimmung mit seinen Analysen standen die von Erdmann und Marchand, woraus sich die Zusammensetzung des Salicins nach der oben bereits angeführten Formel ergab.

Was nun die eingeschlagenen Darstellungsmethoden betrifft, so ist die Zahl derselben nicht gering; indem ich jedoch von der Anführung der weniger einfachen Abstand nehme, seien hier nur die am häufigsten angewandten angeführt.

Nach der ersten von Duflos[4]) angegebenen, kocht man die trockene zerschnittene Rinde wiederholt mit Wasser, colirt, engt die Lösung bedeutend ein und vermischt dieselbe noch

[1]) Annales de Chemie et Physique.

[2]) Journal für technische Chemie von Erdmann. Bd. 13. S. 500.

[3]) Dasselbe, Bd. 36. S. 321.

[4]) Journ. für Chemie und Physik von Dr. J. S. C. Schweigger, Band 67. 25.

heiss mit dem 9ten Theil ihres Gewichts mit geschlemmtem Bleioxyd. Nachdem man 24 Stunden digerirt, colirt man abermals, wäscht den Rückstand aus, verdunstet das Filtrat zum Syrup und lässt krystallisiren. Aus der Mutterlauge kann dann nach nochmaliger Behandlung mit Bleiglätte noch mehr erhalten werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt man dann sämmtliches Salicin.

Ein weiteres Verfahren ist das von Peschier eingeschlagene[1]). Man fällt den wässerigen Absud der Rinde mit basisch essigsaurem Blei, kocht das Filtrat mit kohlensaurem Calcium, bis der überschüssige Bleiessig zersetzt und die Flüssigkeit klar und farblos ist. Dieselbe wird dann vollständig eingedampft, mit 34 pCt. Alkohol ausgezogen, der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand zur Krystallisation gebracht.

Ohne Anwendung von Bleisalzen ermöglichte Erdmann die Scheidung des Auszuges mittelst kohlensaurem Calcium[2]). Man macerirt 8 Theile Rinde mit 2 Theilen Kalk und Wasser 24 Stunden, kocht eine halbe Stunde, colirt, behandelt den Rückstand mit ebensoviel Kalkmilch auf dieselbe Weise, decanthirt alle Flüssigkeit vom Bodensatze, engt sie ein, verdunstet mit 6 bis 8 Theilen Knochenkohle vermischt, zur völligen Trockene, pulvert den Rückstand, erschöpft ihn bei mässiger Wärme mit Weingeist von 82 pCt. und destillirt aus den Tincturen den Weingeist ab, wo aus dem Rückstand das Salicin in blassgelben Körnern krystallisirt, die durch Umkrystallisiren mit Hilfe von Thierkohle gereinigt werden.

Wenig hiervon abweichend ist die von Fr. Nees v. Esenbeck in dem Brandes'schen Archiv angeführte Methode[3]).

Man bringt in eine Real'sche Presse zu unterst eine Schicht frisch geglühtes Kohlenpulver, darüber ein feuchtes Gemenge von grob gepulverter Weidenrinde und gelöschtem Kalk und erschöpft mit Weingeist von 80 pCt., den man zuletzt durch Aufgiessen von Wasser verdrängt. Die ganz blassgelbe Flüssig-

[1]) Annales de Chemie et Physique, 44. 418.

[2]) Berliner Jahresberichte, 33. 1. 136.

[3]) Archiv des Apotheker-Vereins des nördlichen Deutschland von Rudolf Brandes. Band 35. 223.

keit, durch Abdestilliren vom Weingeist befreit, giebt beim Verdunsten Krystalle, die durch Abwaschen mit kaltem Wasser rein erhalten werden.

Da das Salicin im Grossen fabrikmässig dargestellt wird wegen seiner Verwendung in der Medicin als fiebervertreibendes Mittel (Surrogat für Chinin), so haben die letzteren beiden Verfahren durch den geringen Kostenaufwand, den sie verursachen, ausgezeichnet, besonders Eingang gefunden.

Das mir zu Gebote stehende Rindenmaterial, qualitativ mit Schwefelsäure auf Gehalt an Salicin geprüft, ergab sowohl bei der Darstellung mit neutralem essigsauren Bleioxyd, als auch mittelst Thonerde äusserst variirende Resultate. Jedoch erhielt ich bei in Arbeitnahme derselben Mengen Rohmaterials von gleicher Beschaffenheit bei Klärung mittelst colloidaler Thonerde gewöhnlich mehr Salicin, als bei Anwendung von essigsaurem Bleioxyd.

In dem ersten Versuch schlug ich folgenden Weg ein:

Die zerkleinerte Rinde wurde in einem Kolben mit Wasser ausgekocht, der abgegossene Absud mit dem 200fachsten Theil Chlorcalciumfreien Kalkhydrat versetzt und abermals aufgekocht, die Lösung von dem entstandenen Niederschlage abgegossen und mit colloidaler Thonerde in der bereits früher erwähnten Weise behandelt. Als sich dieselbe abgesetzt, wurde die überstehende noch röthlich-gelb gefärbte Flüssigkeit abfiltrirt und der rothbraune Niederschlag ausgepresst. Ein nochmaliger Zusatz von Thonerde zu den vereinigten Flüssigkeitsmengen bewirkte noch eine bedeutende Entfärbung, so dass die Lösung fast wasserhell hinterblieb.

Auf dem Wasserbade bei nur mässiger Temperatur eingedampft, zeigte der bleibende Rückstand eine syrupartige Beschaffenheit. Dies liess vermuthen, dass eine Ausscheidung von Salicinkrystallen wahrscheinlich nicht stattfinden würde, was sich auch bestätigte, da selbst nach Verlauf von vier Wochen nicht die geringste wahrnehmbare Veränderung der Masse stattgefunden hatte.

Bei Prüfung der Rinde mit conc. Schwefelsäure war jedoch der Beweis von der Anwesenheit von Salicin geliefert, die ge-

ringen Mengen derselben mussten also nur bei Gegenwart der noch beträchtlichen Menge fremder Bestandtheile nicht krystallisationsfähig sein.

Einen anderen wässerigen Auszug der Rinde klärte ich, als Controlversuch, mit neutralem essigsauren Bleioxyd. Auch hierbei hatte die hinterbleibende Masse dieselbe Beschaffenheit.

Die Misserfolge der Darstellung waren somit nur dem geringen Procentsatz von Salicin, den die Rinde enthielt, zuzuschreiben.

Um einen Beweis zu haben, ob in den Rückständen wirklich noch Salicin enthalten sei, behandelte ich einen Theil derselben mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Beim Erhitzen des Destillations-Kolbens ging eine klare ölartige Flüssigkeit über, die sich durch den charakteristischen Geruch nach Spirea ulmaria und durch die violette Färbung mit Eisenchlorid als Salicilige Säure zu erkennen gab.

Da somit das benützte Material nicht verwendbar war, wurde mit anderer Rinde der Versuch noch einmal ausgeführt, wobei günstigere Resultate zu verzeichnen waren. Es betrug die Menge des aus einem Pfund Rinde gewonnenen, allerdings noch unreinen Salicins gegen 3 Gramm. Bei einem ferneren Darstellungsversuch liess ich den Zusatz von Kalkhydrat weg. Durch Kochen mit der doppelten Quantität Wasser zog ich 500 Gramm der zerriebenen Rinde aus, dampfte den Auszug auf die Hälfte seines Volumens ein und fügte die Thonerde zu. Und zwar geschah dies in der Weise, dass zuerst eine geringe Partie in die ganze Flüssigkeit gebracht wurde, als sich dieselbe gesetzt, colirt, das Filtrat mit einem weiteren Theil zusammengebracht und so fortgefahren, bis die Lösung vollständig klar durchging. Der Grund für diese Ausführung lag in der bereits bei früheren Untersuchungen gemachten Erfahrung, dass so die entfärbende Wirkung der Thonerde bedeutend energischer ist, als bei Zusatz von grösseren Massen. Zur Syrupconsistenz eingedampft, begannen sich nach Verlauf einer Woche kleine Krystalle an den Wandungen der Schale abzusetzen und erstarrte die Masse bald vollständig. Durch Fliesspapier von der Mutterlauge befreit, in 60procentigem Alkohol gelöst,

5/6 desselben abdestillirt, einige Tropfen Aether zugesetzt, und nochmals zur Krystallisation gebracht, zeigten die glänzenden Nadeln nur noch eine schwach gelbliche Färbung, die durch Auswaschen auf dem Filter oder durch weiteres Umkrystallisiren leicht zu entfernen war.

Wie dies bereits bei Aesculin und Arbutin geschehen, suchte ich auch hier eine vollkommene Entfärbung des durch Thonerde bereits geklärten Absuds zu erlangen, indem ich denselben durch Knochenkohle filtrirte. Trotzdem die Lösung auch wasserhell durchging, so zeigten doch die nach dem Eindampfen erhaltenen Krystallmassen von Salicin eine gelbe Färbung, so dass ich sie zur vollständigen Reinigung noch umkrystallisiren musste. Es bot somit die Filtration mit Knochenkohle keine wesentlichen Vortheile.

Das bei den verschiedenen Darstellungsweisen erhaltene Salicin bildete kleine farblose, glänzende Prismen von intensiv bitterem Geschmack, die bei einer Temperatur von 200° schmolzen, bei höherer Temperatur sich jedoch zersetzten. Es war in heissem Waszer und Alcohol leicht, schwerer in kaltem Wasser löslich, fast unlöslich in Aether und zeigte die bekannten Reactionen.

Die vorgenommenen Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

Bei 100° getrocknet wurden im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt:

I. 0,3434 Gr. Substanz. Dieselben lieferten: 0,6857 Gr. CO_2
0,1956 = H_2O

II. 0,3105 = = = = 0,6206 = CO_2
0,1763 = H_2O

Nach der Formel $C_{13}H_{18}O_7$ berechnet in Procenten:

C_{13}	156	54,54
H_{18}	18	6,29
O_7	112	39,17

Es wurden gefunden bei:

	Analyse I.	II.
C	54,46	54,51
H	6,33	6,33
O	39,63	39,16
	100,00	100,00

Nachträglich sei hier noch eines Umstandes erwähnt, den ich zu beobachten öfters Gelegenheit hatte. Lässt man den wässerigen Auszug der Pflanzentheile nach Zusatz von Thonerde ein bis zwei Tage stehen, so geht die Masse leicht in Gährung über. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, darf man der Thonerde jedoch nur eine geringe Quantität Magnesia alba zufügen, die keinen weiteren Einfluss auf die Darstellung selbst ausübt.

Wenn ich die Resultate meiner Arbeit zusammenfasse, so ergibt sich, dass die colloidale Thonerde zur Darstellung der Glycoside recht gut verwendbar ist. Es frägt sich nur, ob sie uns auch Vortheile vor den bisher bekannten Methoden bietet, und was könnte man als solche bezeichnen?

Ausser der bedeutenden Zeitersparniss, durch die Einfachheit des Verfahrens bedingt, wäre wohl ein wesentlicher Grund, der für dieselbe spricht, die vollständigere Klärung des wässerigen Auszuges. Denn, war derselbe mit Thonerde behandelt, so verursachte Bleizucker keine weitere Entfärbung mehr, während im umgekehrten Falle eine solche mit Thonerde öfters noch eintrat.

Auch erhielt ich bei meinen sämmtlichen Untersuchungen, wo Thonerde oder Thonerde mit einem minimalen Zusatz von Kalkhydrat gebraucht wurde, stets ebensoviel, in den meisten Fällen jedoch mehr von der reinen Substanz, als bei den angestellten Controlversuchen mit neutralem essigsaurem Bleioxyd.

Was ferner die Darstellungskosten anlangt, so stellen sich dieselben bei dem billigen Preise der Thonerde entschieden niedriger, als bei jedem bisher eingeschlagenen Verfahren.

Alles dies zeigt aber, welches weite Feld der Verwerthung der colloidalen Thonerde offen steht und man kann mit Recht anführen, dass die Thonerde die Darstellung noch mancher Substanzen gestatten wird, die bis jetzt keine Verwendung gefunden haben wegen zu hohem Preise, der nur in dem Verfahren ihrer Darstellung lag.

Lebenslauf.

Ich, Georg Ende, evangelischer Confession, bin geboren den 28. August 1855 zu Nieder-Stephansdorf, Kreis Neumarkt. Meine erste Ausbildung erhielt ich durch einen Hauslehrer, besuchte Ostern 1867 die Realschule am Zwinger, die ich Ostern 1875 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Von dieser Zeit an widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, an hiesiger Universität. Während der 8 Semester meiner Studienzeit hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren Cohn, Dilthey, Dorn, Goeppert, v. Lasaulx, Loewig, Meyer, Poleck, v. Richter, Römer.

Im chemischen Laboratorium arbeitete ich unter Leitung des Herrn Geheimrath Professor Dr. Loewig, im mineralogischen Institut unter Leitung des Herrn Geheimrath Professor Dr. Römer.

Allen genannten Herren, besonders aber den Herren Geheimrath Professor Dr. Loewig und Geheimrath Professor Dr. Römer, sage ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank.

Thesen.

I. Die Ansicht von Wurtz, die Chemie sei eine französische Wissenschaft, ist unhaltbar.

II. Das Thallium ist den Schwermetallen beizuordnen.

III. Die verschiedenen Salze des Eisens und ähnlicher Elemente lassen sich nur durch wechselnde Werthigkeit der Atome erklären.